

~

應用循環伏安法使用微小電極研究分析 二次鋅電極的電化學特性

Application of cycle voltammetry method with a microelectrode to study the electrochemical properties of secondary Zn electrodes

楊純誠 王景立

Chun-Chen Yang Ching-Li Wang

摘要

本研究主要是應用循環伏安法(CV)使用微小鋅電極分析二次鋅電極的電化學性質，此為快速、簡易的電化學方法開發研究新的二次鋅電極的配方，尤其添加劑的影響；可以將不同鋅陽極配方製作成微小電極(dia=1 mm)進行測試，藉由此方法可評估鋅極的充/放電次數，因此可大幅縮短二次鋅空氣電池在鋅陽極配方上的開發時間。同時觀察 CV 分析結果中的各項鋅電極電性參數，如： Q_+ 、 Q_- 、 $E_{p,a}$ 、 $i_{p,a}$ 、 $E_{p,c}$ 、 $i_{p,c}$ 等的變化情形，可以瞭解二次鋅電極的配方好壞。由 CV 分析結果可知最佳的多孔性鋅陽極的組成為 70% 鋅鈣粉末(ball-milled ZnO:Ca(OH)₂ =2.5:1)+ 10% PTFE binder+ 8%Zn 粉末+5%Bi₂O₃ 粉末+5%PbO 粉末+2% nano-copper 粉末(金屬導電材料)

關鍵詞：微鋅電極，二次鋅陽極；金屬燃料電池；循環伏安法

ABSTRACT

This study is to use a microelectrode for investigating the electrochemical properties of secondary Zn electrode by cyclic voltammetry (CV). This technique is a simple and quick electrochemistry method for developing a new chemical composition of secondary Zn electrode, especially for a small amount of the additives. The different chemical compositions of secondary Zn electrodes were prepared to form a microelectrode (diameter = 1 mm) and the charge/discharge properties were examined by using cyclic voltammetry. The charge/discharge time for developing a new chemical composition (recipe) for secondary Zn electrode could be greatly reduced when we used the microelectrode CV method. In addition, the variation of CV experimental parameters such as Q_+ , Q_- , $E_{p,a}$, $i_{p,a}$, $E_{p,c}$, $i_{p,c}$, etc., can be used to optimize the chemical composition of secondary Zn electrode. According the experimental results, it was found that the optimum composition of secondary zinc electrode is a 70% ball-milled calcium zincate (ZnO:Ca(OH)₂ =2.5:1) + 10% PTFE binder + 8%Zn powders + 5%Bi₂O₃ powders + 5%PbO powders + 2% nano-copper powders (as a conductive material).

Keyword: Microelectrode, secondary Zn electrode, metallic fuel cell,

cyclic voltammetry (CV)

一、前言

在地球有限的能源下，地球上的石化能源正在加速的被消耗，2005 年原油一桶平均價格在美金 60~70 元之間，居高不下，能源短缺和環境品質的楊純誠、明志科技大學工程技術研究所教授、王景立、明志科技大學工程技術研究所教授對經濟的衝擊非常的大，是未來急需面對解決的問題。因此世界均致力於尋找綠色潔淨能源或各種儲能方式的研究。目前儲能電池系統主要是以鉛酸電池為主，而其他的二次電池如鎳鎘、鎳氫、鋰離子等，除成本高的因素[1-3]，其對環境造成的影響也不小。鋅空氣電池[4-5](Zn-air battery)具有高能量密度、成本低和對環境傷害小且可回收等各項優點，非常有潛力商業化。近年來，鋅空氣電池有新的研究和技術上的突破，使其在應用領域發展方面更趨成熟。

在二次鋅空氣電池上，陽極是高純度的氧化鋅(99.5%以上)、鋅粉及一些添加劑組成製備成多孔性二次鋅電極，而陰極是二次空氣電極，主要成分為 Teflon binder、碳黑或石墨、鎳網、白金或過渡金屬觸媒、少量添加劑等。電解質為 KOH，一般濃度為重量百分比 25~30%之間，一般控制在 30wt.%(5-6M)左右，因為在此濃度下，電解質的離子導電度較佳適合二次鋅空氣電池充/放電使用，而鋅空氣電池反應中的 KOH 電解質不會損耗，而一般只有鋅會氧化成氧化鋅。二次鋅空氣電池使用後，鋅陽極氧化成氧化鋅，而此氧化鋅非常容易溶於 KOH 電解質中，放電時造成鋅電極的活性物質流失，使的鋅電極嚴重變形(shape change)，而充電時形成鋅樹枝狀鋅(dendritic)，此造成電池電容量急速下降，故如何降低鋅電極在 KOH 電解質中的溶解度是急待解決的技術瓶頸，此可加入一些抑制劑或添加劑以減少鋅電極變形及體積膨脹，本研究提出一快速檢測分析方法。

本研究主要針對二次鋅空氣電池在鋅陽極配方上的開發研究，應用微小電極[6-7]在 KOH 電解質中，採用三極式電化學系統，進行循環伏安掃描分析，來研究改善鋅陽極的電極成份使其最佳化。

二、實驗方法

2.1 多孔性鋅陽極粉體液

多孔性鋅陽極粉體液之製備係由特定組成：65% ZnO + 15% Ca(OH)₂ + 10% PTFE + 5% 抑制劑，如 Bi₂O₃、PbO、In₂O₃ 等+少量的金屬導電材料，如 Zn、Cu、CNT 等。上述 ZnO 及 Ca(OH)₂ 材料需於球磨機(ball-milled)下批次研磨均勻攪拌，轉速 100rpm，約 2~4 小時，再添加鋅粉、合適金屬或金屬氧化物抑制劑或安定劑、黏著劑以及其他非離子型界面活性劑(Triton-X100)，先以水作為溶劑，於球磨機進行第二次研磨均勻攪拌，轉速 300rpm，整個程序大概需要 2~4 個小時，即完成多孔性鋅陽極粉體液之製備工作。

2.2 微小電極之製備

微小電極之製備，先以直徑 1 mm 銅線(A = 0.00785 cm²)或其他金屬可作為導體之材料，將銅線前端處研磨處理並鍍 10 μm 錫，將之置於內徑 1mm 塑膠管(Teflon tube)中，並於管中前端預留一點空間，裝填要開發的鋅二次陽極粉體(約 1~2mg 左右)，即完成微小鋅電極的製備，微小電極之結構如圖一所示。

2.3 微小電極電性分析

將製備完成的先浸漬在 1M KOH 電解質中浸漬(wetting)一天，之後微小電極使用循環伏安法進行此鋅電極之電化學電性分析。採用三極式量測系統，對應電極為白金鈦網，參考電極為汞/氧化汞，電解液為 1M KOH，在 -1.7~-1.0 V (vs Hg/HgO) 的電位範圍之內進行半電極測試掃描，掃描速率選擇以 1 mV/sec，藉由圖中的各項電性參數(Q_p/Q_c, E_{p,a}, i_{p,a}, E_{p,c}, i_{p,c})，比較不同開發的陽極配方的微小鋅電極的性能及充/放電循環次數。

三、結果與討論

3.1 電化學分析測試

將粉末材料 ZnO 及 Ca(OH)₂ 依 2.5:1 比例以球磨機(ball-miller)做批次研磨均勻攪拌，由圖二的 SEM 表面形態分析發現粉末顆粒大小有明顯的下降且分佈較均勻，將微小鋅電極在三極式量測系統中，以循環伏安分析法比較四種不同鋅電極

配方，即平板鋅電極、多孔性鋅電極、多孔性鋅電極+2wt.%奈米銅粉(100nm)、多孔性鋅電極+2wt.%奈米碳管(20~40nm)共 4 種，鋅電極經過 200 次充/放電循環後，比較各項 CV 電性參數的變化差異。

在平板圓柱狀鋅陽極中(直徑=1mm, $A=0.00785 \text{ cm}^2$)沒有任何添加劑，此分析可以當做基準組(controlled group)，一般而言平板鋅不太能做充放電，分析結果如圖三所示，在做循環充/放電時，CV 曲線在 1~30 次中非常不平穩，另由 CV 圖積分計算充電電量(Q_c)及放電電量(Q_d)，發現充電電容量 Q_c 總是大大於放電電容量 Q_d ，即庫倫效率低於 100%。而 $E_{p.a}$, $i_{p.a}$, $E_{p.c}$, $i_{p.c}$ 各參數在各循環次數中也都明列於表一中。另外，計算 ΔE 值($=|E_{p.a} - E_{p.c}|$)此值可以做為電極可逆性的判定， ΔE 值愈小其可逆性愈好，結果發現 ΔE 值在 0.14~0.21 之間。另定義 R 值($=i_{p.a}/i_{p.c}$)，此值也可判定電極可逆性的好壞，其值如等於 $R=1$ 則是完全可逆的電極，結果發現 R 值在由 0.5 降至 0.33，其可逆性隨著循環次數而下降。

另外，圖四是多孔性鋅電極(未加金屬導體粉末)經過 200 次充/放電循環後的 CV 分析圖。在做循環充/放電時，CV 曲線在 200 次中非常平穩，另由 CV 圖積分計算充電電量(Q_c)及放電電量(Q_d)，發現充電電容量 Q_c 總是大大於放電電容量 Q_d ，即庫倫效率低於 100%，但庫倫效率($CE\%=Q_d/Q_c$)， $CE\%$ 隨著充放循環次數增加愈來愈好(41%至 72%)，如表二所示。而 $E_{p.a}$, $i_{p.a}$, $E_{p.c}$, $i_{p.c}$ 各參數在各循環次數中也都明列於表二中。 ΔE 值愈小其電極可逆性應愈好，結果發現 ΔE 值在 0.43~0.50 之間，變化不大很穩定。另由 R 值($=i_{p.a}/i_{p.c}$)來分析可判定鋅電極可逆性的好壞，發現 R 值在 0.75~0.87 之間，其 R 值較接近 1，故可知多孔性電極比平板電極有較佳的可逆性，且其可逆性隨著循環次數增加而上昇。

圖五是多孔性鋅電極加入 2wt.%奈米銅粉經過 200 次充/放電循環後的 CV 分析圖。在做循環充/放電時，CV 曲線在 200 次中非常平穩，另由 CV 圖積分計算充電電量(Q_c)及放電電量(Q_d)，發現充電電容量 Q_c 是大大於放電電容量 Q_d ，即庫倫效率也是低於 100%，但庫倫效率($CE\%=Q_d/Q_c$)， $CE\%$ 隨著充放循環次數增加愈來愈好(62%至 75%)，如表三所示。而

$E_{p.a}$, $i_{p.a}$, $E_{p.c}$, $i_{p.c}$ 各參數在各循環次數中也都明列於表三中。同樣的， ΔE 值愈小其鋅電極可逆性應愈好，實驗結果發現 ΔE 值在 0.38~0.41 之間，變化量不大，很穩定，其值小於多孔性鋅電極(未添加任何導電材料)。另由 R 值($=i_{p.a}/i_{p.c}$)來分析判定鋅電極可逆性的好壞，發現 R 值在 0.70~0.93 之間，其值更接近於 $R=1$ ，故可知多孔性電極+奈米銅比多孔性鋅電極有更佳的電化學可逆性，且其可逆性隨著循環次數增加而上昇。

另外，圖六是多孔性鋅電極+2wt.%奈米碳管(景明奈米 MWCNT, 20~40nm 大小)經過 200 次充/放電循環後的 CV 分析圖。在做循環充/放電時，CV 曲線在 200 次中非常平穩但波峰較不明顯，另由 CV 圖積分計算充電電量(Q_c)及放電電量(Q_d)，發現充電電容量 Q_c 大大於放電電容量 Q_d ，即庫倫效率也低於 100%，但庫倫效率($CE\%=Q_d/Q_c$)， $CE\%$ 隨著充放循環次數增加愈來愈好(32%至 64%)，如表四所示。而 $E_{p.a}$, $i_{p.a}$, $E_{p.c}$, $i_{p.c}$ 各參數在各循環次數中也都明列於表四中。實驗結果發現 ΔE 值在 0.33~0.50 之間，變化量不大很穩定。另由 R 值($=i_{p.a}/i_{p.c}$)分析可判定鋅電極可逆性的好壞，發現 R 值在 0.83~0.90 之間，其 R 值也是接近 1，故可知多孔性電極+奈米碳管比多孔性鋅電極有較佳的可逆性，且其可逆性隨著循環次數增加而上昇。

添加加入奈米材料(Cu 或 CNT)希望能提高整個鋅電極的導電性，縮短鋅電極活化所需要的時間，可從圖五看出添加奈米銅粉的鋅電極，在 Q_c/Q_d 、 $i_{p.a}/i_{p.c}$ 上比不添加的鋅電極改善很多。而添加奈米碳管(CNT)，則是希望藉由其特殊結構增加鋅電極的結構完整性，提高鋅電極充/放電的次數，但是結果顯示性能仍不如奈米銅理想，但是整體上 CNT 也改善了多孔性鋅電極的電性。

在多孔性鋅陽極中添加了奈米銅粉或奈米碳管是提高整個二次鋅電極的導電性，縮短鋅電極在活化(5 cycle formation)所需要的時間，可從圖七及圖八中分別比較在第 50 次及第 100 次下的不同添加劑的 CV 圖，可以看出添加奈米銅粉於鋅電極中有最佳的電化學電性。圖九為比較 3 種多孔性鋅電極的放電電容量(Q_d) vs. 循環次數的變化曲線，可以看出添加奈米銅粉於二次鋅電極中有較大的放電電容量(50mC 以上)，(nano-Cu 在 20

cycles 即有改善，而 CNT 要到 80 cycles 才有改善。圖十為比較 3 種多孔性鋅電極的庫倫效率(CE%) vs. 循環次數的變化曲線，可以看出以添加奈米銅粉於二次鋅電極有較佳的 CE%(70%以上)。

四、結論

應用微小鋅電極 CV 分析法，可以建立一套快速檢測測鋅電極充/放電電化學電性的實用方法，縮短鋅電極配方開發上所需要的長時間定電流充/放電，一般而對於鋅二次電極的充/放電分析是以定電流法 C/10 速率充電而以 C/5 速率放電，一循環檢測共要 15 小時，非常耗時。然而微小鋅電極，係由直徑 1 mm 鋅電極，在 1 M KOH 電解質中使用三極式系統(即含有鋅工作電極、白金對應電極和 Hg/HgO 參考電極)，使用循環伏安分析法進行分析，在 -1.7 V ~ -1.0 V 掃描電壓範圍下，以 1 mV/sec 掃描速率進行檢測(一個循環只要 22 分鐘，即 0.36 小時)，重複充/放電 200 次，只需要 72 小時大約 3 天可完成；相對於，定電流充/放電法，重複充/放電 200 次，需要 125 天才能完成分析，可見本分析法具有非常大的應用潛力，此微小鋅電極的新配方已經放大到面積 2 cm × 2 cm (4 cm²) 鋅電極，實驗測試後發現可以有充/放電 50 次以上，由於目前仍在實驗進行中，此方法對鋅電極配方的開發有非常有潛力且具體可行。由以上分析結果可知最佳的多孔性鋅陽極的組成為 70% 鋅 鈣 粉 末 (ball-milled ZnO:Ca(OH)₂

=2.5:1)+ 10% PTFE binder+ 8%Zn 粉末+5%Bi₂O₃ 粉末+5%PbO 粉末+2%nano-copper 粉末(金屬導電材料)。

五、參考文獻

1. 中華民國電池研討會, " Battery Symposium Taiwan", April 1997。
2. 第一屆台北國際電池研討會 (1998)。
3. 小型二次電池市場與技術專輯, 工業材料系列叢書(7), 工業技術研究院。
4. C. C. Yang and S. J. Lin, *J. of Power Sources*, 112 (2002) p.497-503。
5. C. C. Yang and S. J. Lin, *J. Applied Electrochem.*, 33 (2003) p.777-784。
6. D. A. Fiedler, *J. Solid State Electrochem*, Vol. 2, p.315-320 (1998)。
7. W. Jantscher, L. Binder, D. A. Fielder, R. Andraus, and K. Kordesch, *J. of Power Sources*, 79, p.9-18 (1999)。

表一、平板鋅電極在循環伏安分析圖中的各項參數值：

Cycle	E _{p.a} (V)	E _{p.c} (V)	ΔE (V)	-i _{p.c} (mA/cm ²)	i _{p.a} (mA/cm ²)	R 值
6	-1.24	-1.38	0.140	42.8	17.6	0.41
10	-1.23	-1.38	0.140	46.7	17.3	0.37
16	-1.23	-1.44	0.210	47.7	16.1	0.34
20	-1.24	-1.40	0.160	46.0	18.0	0.39
30	-1.24	-1.44	0.200	53.2	16.5	0.31

註：ΔE = E_{p.a} - E_{p.c} , R = -i_{p.a} / i_{p.c}

表二、多孔性鋅電極在循環伏安分析圖中的各項參數值：

Cycle	Q ₊ (mC)	-Q ₋ (mC)	CE%	E _{p.a} (V)	E _{p.c} (V)	ΔE (V)	-i _{p.c} (mA/cm ²)	i _{p.a} (mA/cm ²)	R 值
50	14.1	34.5	40.87	-1.17	-1.64	0.470	10.2	7.53	0.74

100	10.1	15.5	65.16	-1.13	-1.57	0.440	26.7	23.1	0.87
150	10.7	15.6	68.59	-1.13	-1.56	0.430	25.6	21.2	0.83
200	11.7	16.3	71.78	-1.13	-1.63	0.500	29.2	25.4	0.87

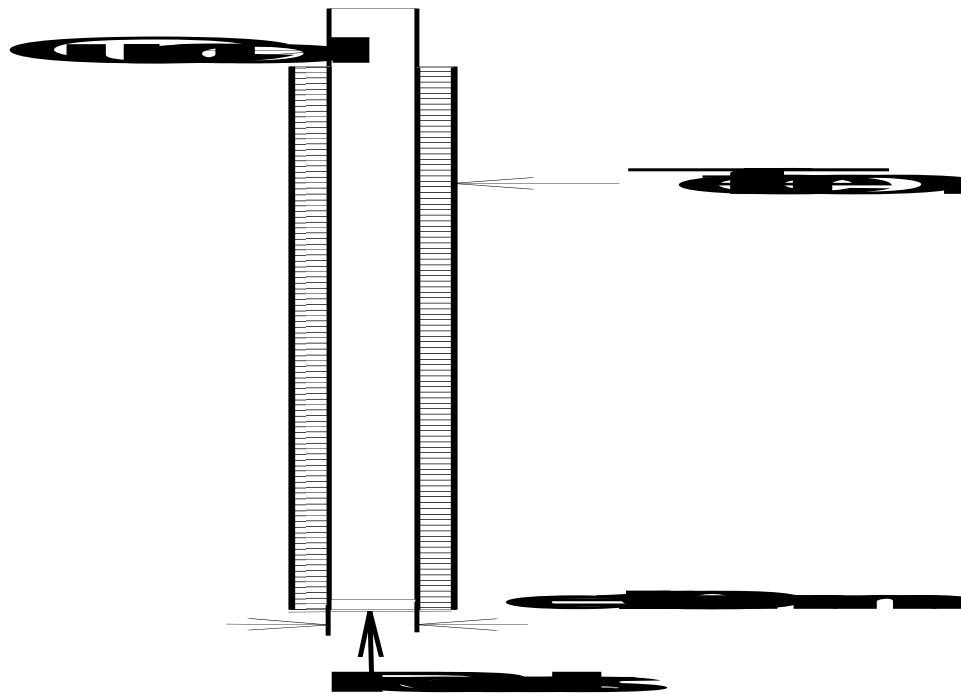
註：CE = Q_+/Q_- (Q_+ discharge, Q_- charge)

表三、多孔性鋅電極中添加奈米銅粉(100 nm)在循環伏安分析圖中的各項參數值：

Cycle	Q_+ (mC)	$-Q_-$ (mC)	CE%	$E_{p.a}$ (V)	$E_{p.c}$ (V)	ΔE (V)	$-i_{p.c}$ (mA/cm ²)	$i_{p.a}$ (mA/cm ²)	R 值
50	31.3	50.9	61.49	-1.18	-1.56	0.380	28.7	20.4	0.71
100	51.8	75.3	68.79	-1.14	-1.56	0.420	36.9	32.6	0.88
150	52.6	70.3	74.82	-1.14	-1.56	0.420	38.2	34.4	0.90
200	48.9	64.9	75.35	-1.13	-1.54	0.410	30.1	27.3	0.91

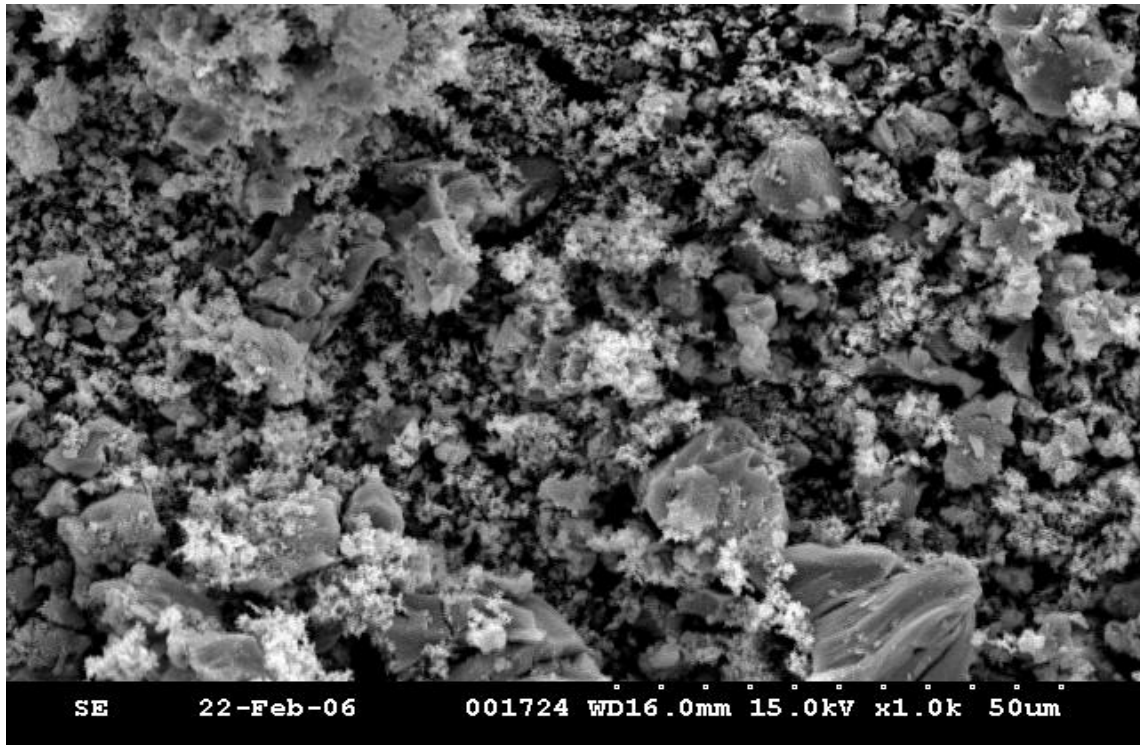
表四、多孔性鋅電極中添加奈米碳管(20 nm)在循環伏安分析圖中的各項參數值：

Cycle	Q_+ (mC)	$-Q_-$ (mC)	CE%	$E_{p.a}$ (V)	$E_{p.c}$ (V)	ΔE (V)	$-i_{p.c}$ (mA/cm ²)	$i_{p.a}$ (mA/cm ²)	R 值
50	8.2	25.1	32.67	-1.21	-1.54	0.330	7.38	6.74	0.91
100	29.9	60.6	49.34	-1.17	-1.62	0.450	22.7	18.9	0.83
150	37.3	53.6	69.60	-1.14	-1.63	0.490	12.8	17.5	0.73
200	38.2	59.5	64.20	-1.12	-1.62	0.500	27.3	24.0	0.88

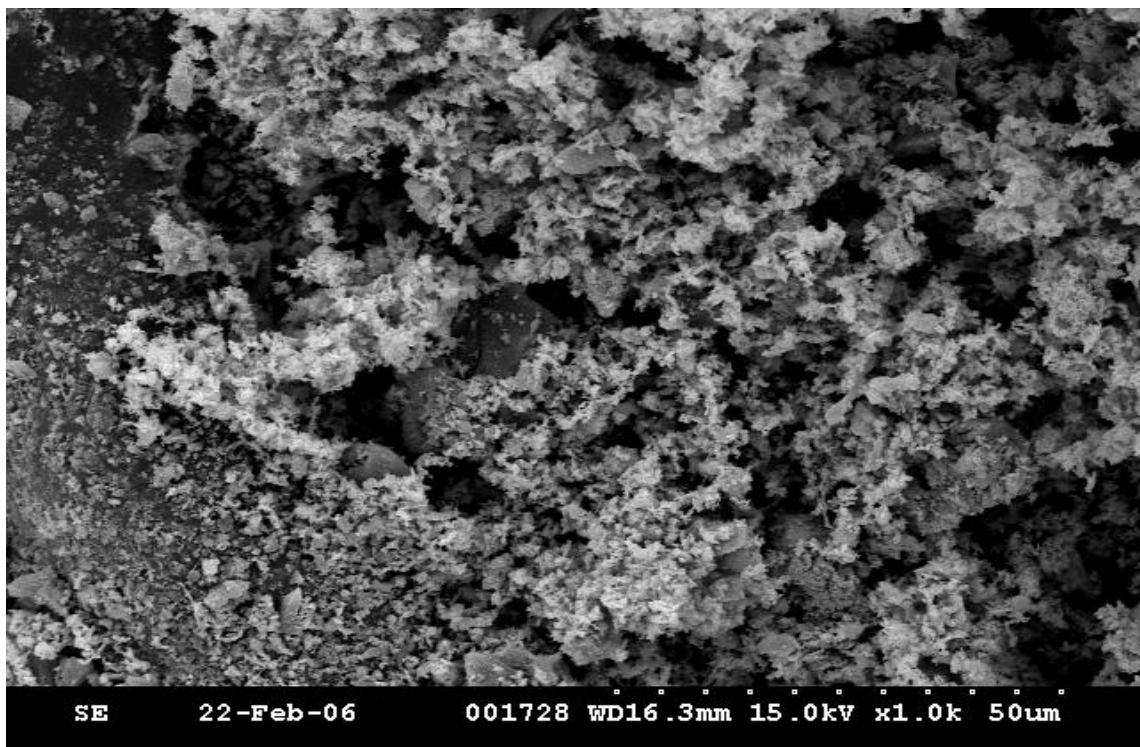


圖一、微小電極之結構示意圖。

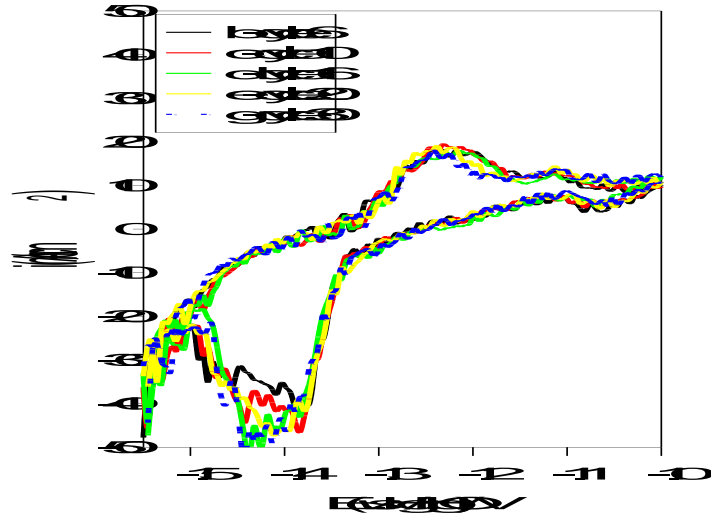
(a). 未處理之粉末



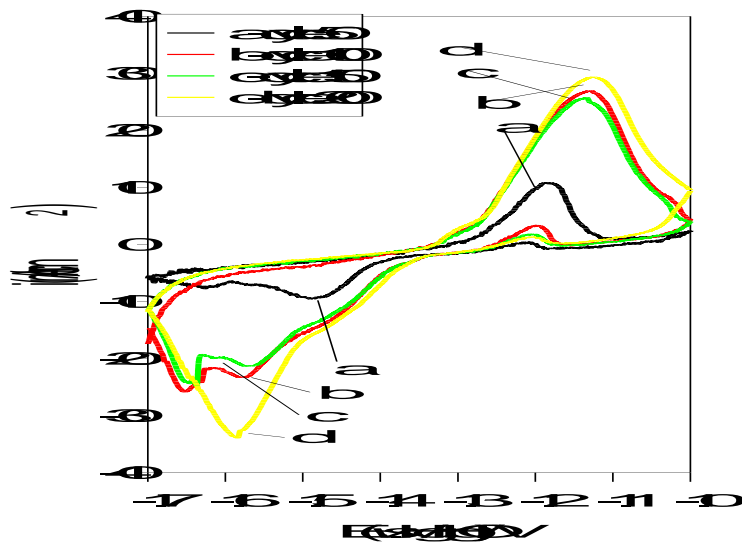
(b). 球磨機處理後之粉末



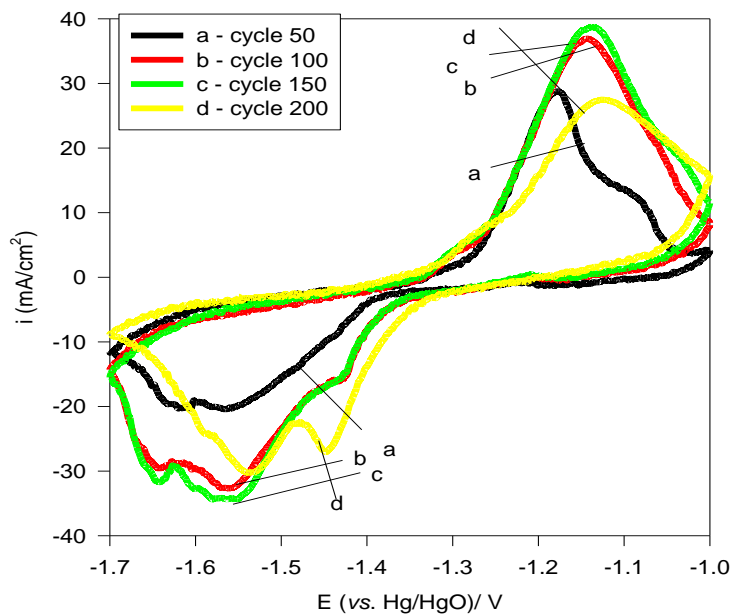
圖二、(a).未處理之鋅鈣粉末；(b). 球磨機處理後之粉末($ZnO:Ca(OH)_2=2.5:1$)的 SEM 圖(1000X 下)。



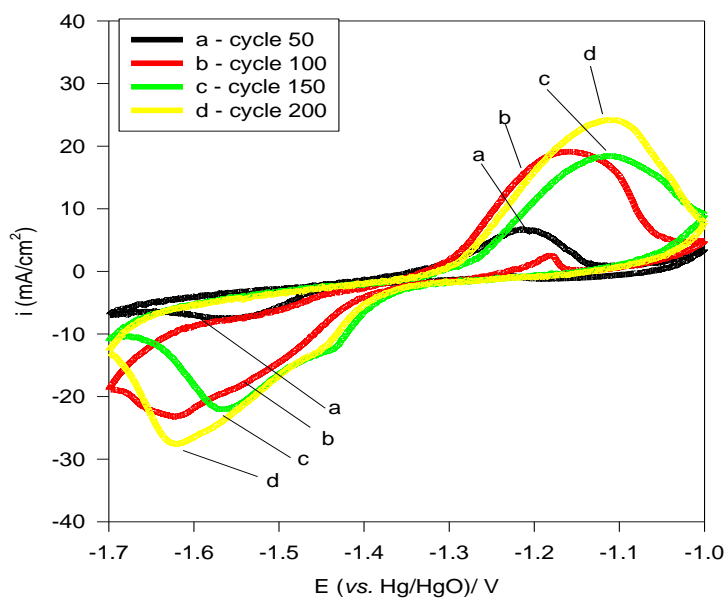
圖三、以直徑 1mm 鋅棒做測試，在電壓-1.55 ~ -1.0 V 範圍下，掃描速率 0.2 mV/sec 的 CV 圖，以這組數據作為基準。



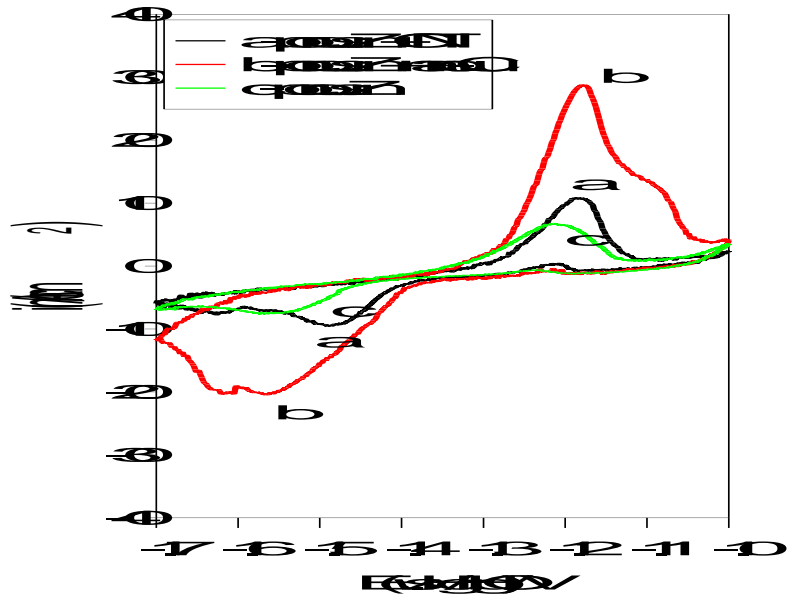
圖四、以多孔性鋅電極做測試，在電壓-1.7 ~ -1.0 V 範圍下，掃描速率 1 mV/sec 的 CV 圖。



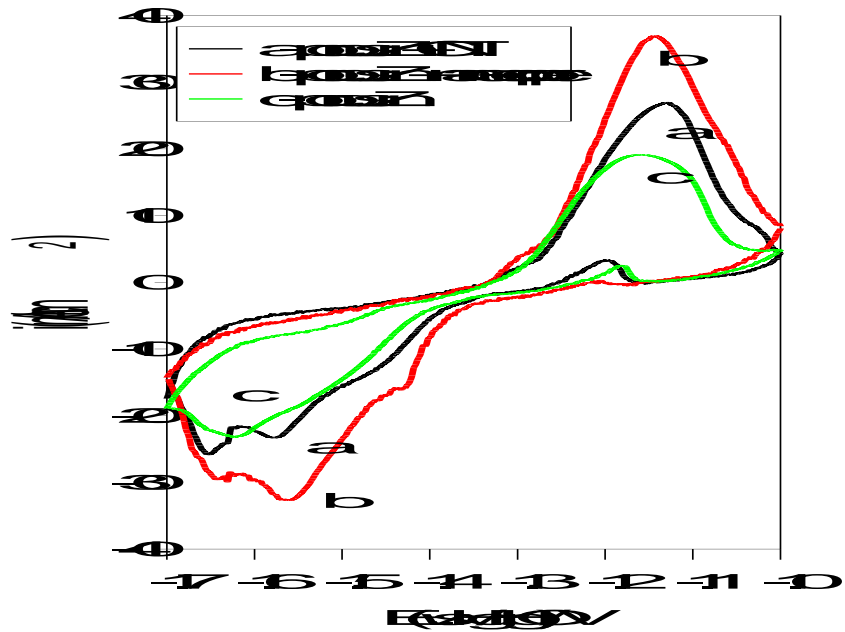
圖五、在多孔性鋅電極中添加奈米銅粉(100 nm)做測試，在電壓-1.7 ~ -1.0 V 範圍下，掃描速率 1 mV/sec 的 CV 圖。



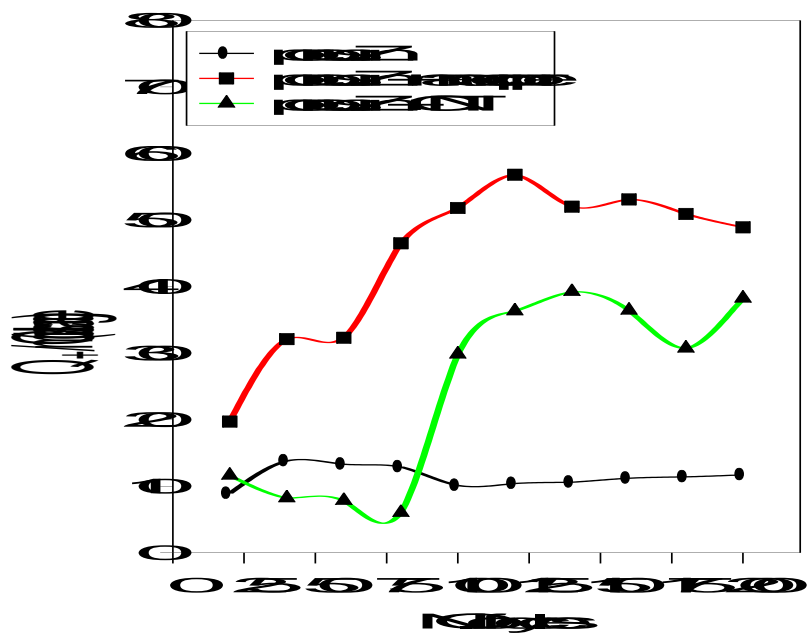
圖六、在多孔性鋅電極中添加奈米碳管(MWCNT, 20 nm)在電壓-1.7 ~ -1.0 V 範圍下的 CV 圖。



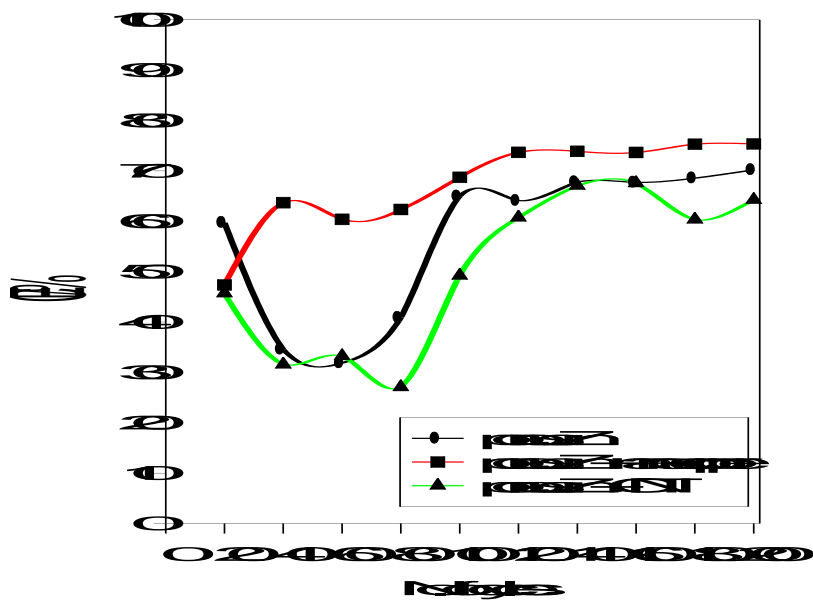
圖七、比較前面三種不同多孔性鋅電極在經過 50 次充/放電後循環伏安分析圖。



圖八、比較前面三種不同多孔性鋅電極在經過 100 次充/放電後循環伏安分析圖。



圖九、比較前面三種不同多孔性鋅電極每次循環放電電容量。



圖十、比較前面三種不同多孔性鋅電極的循環庫倫效率(CE%)。